

University of Groningen

Chemistry of electron-deficient monocyclopentadienyl complexes of the early transition metals

Hessen, Bart

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1989

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Hessen, B. (1989). *Chemistry of electron-deficient monocyclopentadienyl complexes of the early transition metals*. Stichting Drukkerij C. Regenboog.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

al to this thesis. A
below.

Samenvatting.

In dit proefschrift worden synthese en reactiviteit van elektronen-deficiënte monocyclopentadiënyl en mono(pentamethylcyclopentadiënyl) complexen van vroege overgangsmetalen (groep 4 en 5) beschreven. De inhoud valt uiteen in twee delen: de hoofdstukken II, III en IV behandelen de chemie van monocyclopentadiënyl vanadium complexen, terwijl de hoofdstukken V, VI en VII betrekking hebben op de eigenschappen van mono(pentamethylcyclopentadiënyl) complexen van de groep 4 metalen titanium, zirconium en hafnium.

In hoofdstuk II wordt de synthese van de paramagnetische alkylcomplexen $\text{CpVR}_2(\text{PMe}_3)_n$ ($R = \text{alkyl}$, $n = 2, 1, 0$; $V(\text{III})$) en $\text{CpVR}(\text{dmpe})$ ($V(\text{II})$) beschreven. De 16e en 15e complexen hebben respectievelijk twee of drie ongepaarde elektronen, en gedragen zich als elektronisch "pseudo-verzadigde" verbindingen. De thermolyse van $\text{CpV}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{R}')_2\text{PMe}_3$ ($R' = \text{Me}, \text{Ph}$) verloopt via cyclometallering ($R' = \text{Ph}$) of $\alpha\text{-CH}$ abstractie ($R' = \text{Me}$). Dit laatste maakte het mogelijk het eerste alkylideen complex van vanadium, $\text{CpV}(\text{CHCMe}_3)\text{dmpe}$, te isoleren.

$\text{CpV}(n\text{Pr})\text{dmpe}$ reageert met H_2 onder vorming van twee verschillende $V(\text{II})$ hydride complexen, beschreven in hoofdstuk III. Reactie van $\text{CpV}(\text{III})$ alkylen met H_2 leidt tot reductie van het metaalcentrum tot $V(\text{II})$ of $V(\text{I})$. Het systeem $\text{CpVMe}_2(\text{PMe}_3)_2 + \text{H}_2$ katalyseert hydrogenering, isomerisatie en dimerisatie van 1-hexeen.

In hoofdstuk IV worden synthese en reactiviteit van de $V(\text{I})$ complexen $\text{CpV}(\eta^2\text{-L})(\text{PMe}_3)_2$ ($L = \text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{RC}\equiv\text{CR}'$) beschreven. Deze verbindingen blijken veel reactiever dan de tot nu toe onderzochte $\text{CpV}(\text{I})$ verbindingen met CO i.p.v. PMe_3 als Lewis base ligand. Het alkyn complex $\text{CpV}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PMe}_3)_2$ reageert bijvoorbeeld onder milde omstandigheden met etheen, 1,3-butadieen of 2-butyne onder vorming van diverse C,C-gekoppelde producten. In de laatste reactie ontstaat een vanadacyclopenta-1,3,5-trieen complex, formeel een $V(\text{V})$ dicarbeen.

De reactiviteit van de 14e dieencomplexen $\text{Cp}^*\text{M}(1,3\text{-dienen})\text{Cl}$ ($M = \text{Ti}, \text{Hf}$) met diverse substraten als alkynen, benzophenon, nitrilen, CO en xylilisocyanide wordt beschreven in hoofdstuk V. Afhankelijk van M en het type substraat treedt ofwel insertie in de M -dienen binding op, of eliminatie van het dieenligand. De elektronische en sterische onverzadiging van de complexen

veroorzaakt significante verschillen in reactiviteit met die van de 18e complexen $\text{Cp}_2\text{M}(1,3\text{-dienen})$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$).

In hoofdstuk VI worden de 14e complexen $\text{Cp}^*\text{M}(\text{R})\text{Cl}_2$ ($\text{L} = \eta^3\text{-methallyl}, \text{N,N-dimethylaminopropyl}; \text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) beschreven. De thermolyse van $\text{Cp}^*\text{Hf}(1\text{-methallyl})\text{Cl}_2$ is gecompliceerd, waarbij o.a. een trinucleair 1,3-butadien-1,4-diyl complex gevormd wordt. Via hydrogenolyse van $\text{Cp}^*\text{Zr}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]\text{Cl}_2$ kunnen oplosbare Cp^*Zr -hydrides verkregen worden. Van het dimere complex $\text{Cp}^*_2\text{Zr}_2(\mu\text{-H})_3\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)$ is een kristalstructuur bepaald.

De eendiamide complexen $\text{Cp}^*\text{Hf}(i\text{Pr-DAB})\text{X}$ ($i\text{Pr-DAB} = \text{N,N'-diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{H}$) worden beschreven in hoofdstuk VII. De geringe reactiviteit van de Hf-DAB bindingen maken het, in tegenstelling tot bij de isostructurele 1,3-butadien complexen, mogelijk selectief de reactiviteit van de Hf-X binding te bestuderen. Het metaalcentrum in de DAB-complexen is echter veel minder electronendeficiënt t.g.v. de π -donatie door de DAB N-atomen. Een opmerkelijke reactie treedt op tussen $\text{Cp}^*\text{Hf}(i\text{Pr-DAB})\text{Cl}$ en $i\text{BuCN}$, waarbij C,C-koppeling tussen het cyanide en een $i\text{Pr}$ $\beta\text{-C}$ plaatsvindt, en een dianionisch tridentaats ligand gevormd wordt.